

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-35822

(P2004-35822A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 101/02  
C08K 3/10F1  
C08L 101/02  
C08K 3/10テーマコード (参考)  
4J002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-197414 (P2002-197414)  
(22) 出願日 平成14年7月5日(2002.7.5)(71) 出願人 000006714  
横浜ゴム株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号  
(74) 代理人 100080159  
弁理士 渡辺 望穂  
(74) 代理人 100090217  
弁理士 三和 晴子  
(72) 発明者 知野 圭介  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内  
(72) 発明者 加藤 孝  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

## (57) 【要約】

【課題】 極めて優れたリサイクル性を有し、圧縮永久歪が改善された熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマーと、

周期律表の第1族の金属元素を含む化合物と、  
を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環を有する熱可塑性エラストマーと、  
周期律表の第 1 族の金属元素を含む化合物と、  
を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 2】

前記側鎖が、下記式 (1) で表される構造を有する、請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【化 1】



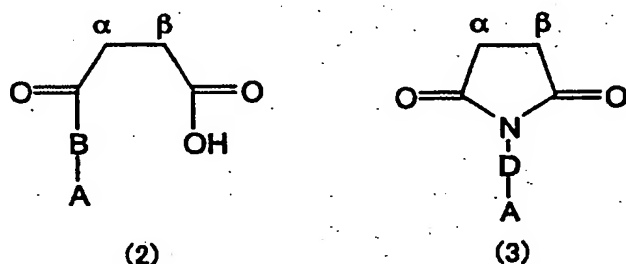
10

(式中、A は含窒素複素環であり、B は単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【請求項 3】

前記側鎖が、 $\alpha$  位または  $\beta$  位で主鎖に結合する下記式 (2) または (3) で表される構造を有する、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【化 2】



20

(式中、A は含窒素複素環であり、B および D は単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

## 【請求項 4】

前記周期律表の第 1 族の金属元素を含む化合物の金属元素が、Li、Na または K である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 5】

前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環またはピリジン環である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【請求項 6】

前記熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、カーボンおよび／またはシリカを 1 ～ 200 質量部含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、温度変化により架橋形成および架橋解離を繰り返し再現しうる特性（以下、単に「リサイクル性」という場合がある）を有する熱可塑性エラストマー組成物に関する。特に、極めて優れたリサイクル性を有し、圧縮永久歪が改善された熱可塑性エラストマー組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

50

近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。加硫ゴムは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有し、非常に高い強度を示すが、強い共有結合による架橋のため再成形が難しい。一方、熱可塑性エラストマーは、物理的架橋を利用するものであり、予備成形等を含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、加熱溶融により容易に成形加工することができる。

このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化または融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに熱可塑性が付与できる材料が求められている。

#### 【0003】

かかる課題に対し、本発明者らは先に、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、前記エラストマーの前記反応部位と水素結合を形成しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返すことができることを提案している（特開平11-209524号公報）。また、本発明者らは、同様な効果が期待される、カルボニル基含有基と複素環アミン含有基とを側鎖に有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーを提案している（特開2000-169527号公報）。

また、特開平8-239583号公報には、側鎖にカルボニル基含有基と含窒素複素環含有基とを含み、含窒素複素環含有基が窒素原子に対して2位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合している有機重合体が記載されている。これらのエラストマー組成物または有機重合体は、変性を受けていないオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に溶融流動性を示すことができ、低温では架橋形成による優れた破断強度等の機械的強度を有し、温度変化により架橋形成および架橋解離（軟化）を繰り返し再現できる。

このような特性を有する熱可塑性エラストマーは、その産業上の利用価値、および環境保護上の価値は極めて高く、更に高い架橋強度が得られるとともに、架橋形成および架橋解離を繰り返しても物性変化のない、リサイクル性に優れた材料として期待されている。

#### 【0004】

ところで、上述したような熱可塑性エラストマーは、物質特性において、加重した際の形状保持率、所定時間加重後に除重した際の圧縮永久歪が十分ではない場合がある。

また、特開平8-239583号公報に記載されている有機重合体は、主鎖に熱可塑性エラストマーを用いた場合、硬度が非常に低く、ゴム材としての使用等、弾性部材として使用するにはその特性に不十分な点がある。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記問題を解決する技術として、本発明者らは、側鎖にカルボニル含有基と含窒素 $n$ 員環含有基（ $n \geq 3$ ）とを有し、前記含窒素 $n$ 員環含有基がその3位～ $n$ 位で直接に、または有機基を介して主鎖と結合する熱可塑性エラストマーと、周期律表の第2A族、第3A族、第4A族、第5A族、第6A族、第7A族、第8族、第1B族、第2B族、第3B族、第4B族および第5B族から選択される少なくとも1つの金属の化合物とを含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が、優れたリサイクル性を損なうことなく、弾性部材として使用するのに十分な硬度を有し、形状保持率が改善された、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現しうる熱可塑性エラストマー組成物を提案した（特願2001-122598号明細書）。

しかし、近年の技術革新、材料等の最適化、製造工程の簡素化、短縮化等により、熱可塑性エラストマー組成物に要求される物性、特徴等が高度化する現状においては、リサイクル性が特に優れ、圧縮永久歪等の物質特性がさらに改善された熱可塑性エラストマーが求められている。

#### 【0006】

したがって、本発明は、極めて優れたリサイクル性を有し、圧縮永久歪が改善された熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマーに添加する、金属元素を含む化合物の金属元素を周期律表の第1族の金属元素にすると、組成物のリサイクル性が極めて優れ、かつ、圧縮永久歪も改善できることを知見し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の(I)～(VI)を提供する。

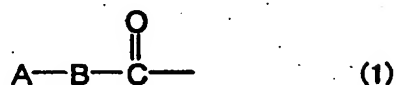
10

(I) 側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環を有する熱可塑性エラストマーと、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物とを含有する熱可塑性エラストマー組成物。

【0009】

(II) 前記側鎖が、下記式(1)で表される構造を有する、(I)に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化3】



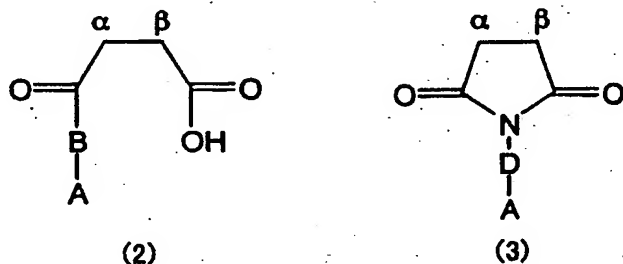
20

(式中、Aは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

【0010】

(III) 前記側鎖が、 $\alpha$ 位または $\beta$ 位で主鎖に結合する下記式(2)または(3)で表される構造を有する、(I)または(II)に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【化4】



30

(式中、Aは含窒素複素環であり、BおよびDは単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

【0011】

(IV) 前記周期律表の第1族の金属元素を含む化合物の金属元素が、Li、NaまたはKである、(I)～(III)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

40

【0012】

(V) 前記含窒素複素環が、トリアゾール環、チアジアゾール環またはピリジン環である、(I)～(IV)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【0013】

(VI) 前記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、カーボンおよび/またはシリカを1～200質量部含有する、(I)～(V)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【0014】

50

**【発明の実施の形態】**

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物（以下、単に「本発明の組成物」という場合がある。）は、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物（以下、単に「金属元素を含む化合物」という場合がある。）を含有することを特徴とする。すなわち、本発明の組成物は、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環を有する熱可塑性エラストマーと、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物とを含有する熱可塑性エラストマー組成物である。

**【0015】**

熱可塑性エラストマー組成物中に金属元素を含む化合物を含有させることにより、該金属元素を含む化合物の金属元素と熱可塑性エラストマーに含有されるカルボニル基または含窒素複素環とのイオン結合および配位結合等が形成され架橋密度が向上する。また、カルボニル基または含窒素複素環の分子間相互作用（水素結合）が、該イオン結合および配位結合により強られる。そのため、形状保持率および硬度等が改善されると考えられる。ここで、上記金属元素を含む化合物の金属元素によっては、該金属元素とカルボニル基または含窒素複素環とにより形成される架橋が強固（永久架橋的）に結合する場合があります、また該架橋の密度が高くなりすぎる場合があります、組成物のリサイクル性が劣ることもある。

**【0016】**

しかし、該金属元素を含む化合物の金属元素に第1族の金属元素を用いると、その金属元素の価数は1価であり配位数が少ないため、該金属元素とカルボニル基または含窒素複素環とによる分子間での強固なイオン結合が形成できないと考えられる。その結果、上記イオン結合および配位結合が永久架橋的に強固に結合することはなく、強度を向上させつつ温度変化による架橋の解離および再結合する特性を保持することができる。したがって、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物を含有する、本発明の組成物は、リサイクル性に極めて優れると考えられる。

また、上記架橋密度の向上は、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物を含有することによっても達成され、また架橋の強度も増大し、圧縮永久歪を改善できる考えられる。

**【0017】**

周期律表の第1族の金属元素を含む化合物の金属元素としては、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）等が挙げられるが、組成物のリサイクル性および圧縮永久歪が改善でき、金属元素を含む化合物の入手が容易である等の点で、Li、Na、Kが好ましく、架橋密度が高くリサイクル性に特に優れる点で、Liが特に好ましい。

**【0018】**

周期律表の第1族の金属元素を含む化合物としては、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物であれば特に限定されないが、例えば、上記第1族の金属元素を含むギ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、（メタ）アクリル酸塩等の不飽和脂肪酸塩、エーテル塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体等が挙げられる。

ここで、「エーテル塩」とは、例えば、金属アルコキシドのように、炭化水素に結合した酸素原子が直接金属原子と結合している化合物をいい、「ジケトンとの錯体」とは、例えば、1, 3-ジケトン（例えば、アセチルアセトン）等が金属原子に配位した錯体をいう。

**【0019】**

上記金属元素を含む化合物は、組成物の圧縮永久歪およびリサイクル性が改善できる点で、第1族の金属元素を含む酢酸塩、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、エーテル塩（炭素数1～12のアルコールとの塩）、酸化物、水酸化物、ジケトンとの錯体が好ましく、上記圧縮永久歪およびリサイクル性の改善が高い水準で達成される点で、ステアリン酸塩等の炭素数1～20の飽和脂肪酸塩、エーテル塩（炭素数1～12のアルコールとの塩）、ジケトンとの錯体が特に好ましい。

## 【0020】

炭素数1～12のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-ブタノール、1-メチル-2-ブタノール、t-ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、フェノール、ナフトールが挙げられる。炭素数1～20の飽和脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

ジケトンとの錯体に用いられるジケトンとしては、例えば、1, 3-ジケトン、1, 4-ジケトン、1, 5-ジケトンが挙げられ、より具体的には、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の1, 3-ジケトン；アセトニルアセトン、フェナシルアセトン等の1, 4-ジケトン；2, 6-ヘプタンジオン等の1, 5-ジケトンが挙げられる。 10

## 【0021】

本発明の組成物は、上記金属元素を含む化合物を1種以上を含有する。2種以上含有する場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

上記金属元素を含む化合物の含量は、後述する熱可塑性エラストマーに含有される含窒素複素環に対して、好ましくは0.1～2.0当量であり、より好ましくは0.3～1.5当量、特に好ましくは1.0当量である。

この範囲であれば、組成物の圧縮永久歪およびリサイクル性の改善効果が特に優れる。 20

## 【0022】

なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物を含有すれば、本発明の効果を損なわない範囲で他の族の金属元素を含む化合物を含有してもよい。該他の族の金属元素を含む化合物の含有率は、特に限定されないが、例えば、周期律表の第1族の金属元素を含む化合物に対して、1～50mol%であるのが好ましい。

また、本発明で用いる金属元素を含む化合物は、周期律表の第1族の金属元素を含有するが、本発明の効果を損なわない範囲で他の族の金属元素を含有してもよい。該金属元素を含む化合物中の他の族の金属元素の含有率は、特に限定されないが、例えば、該化合物中の全金属元素に対して1～50mol%であるのが好ましい。 30

## 【0023】

本発明の組成物は、側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する熱可塑性エラストマーを含有する。

熱可塑性エラストマーは、天然高分子または合成高分子のエラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する。

ここで本発明において、「側鎖」とはエラストマー性ポリマーの側鎖および末端をいう。また「側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する」とは、エラストマー性ポリマーの主鎖を形成する原子（通常炭素）に、カルボニル含有基と含窒素複素環が化学的に安定な結合（共有結合）をしていることを意味する。

## 【0024】

熱可塑性エラストマーの主鎖となるエラストマー性ポリマーは、特に限定されず、一般的に公知の天然高分子または合成高分子であればよいが、そのガラス転移点が室温（25℃）以下のポリマー、つまりエラストマーであるのが好ましい。このようなエラストマー性ポリマーとして、具体的には、例えば、天然ゴム（NR）、イソprene（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1, 2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロprene（C）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）等のジエン系ゴム；エチレン-プロピレン（EPM）、エチレン-ブテン（EBM）、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系ゴム；エピクロロヒドリンゴム；多硫化ゴム；シリコンゴム；ウレタンゴム等が挙げられる。 40 50

## 【0025】

また主鎖となるエラストマー性ポリマーは、樹脂成分を含むエラストマー性ポリマー（熱可塑性エラストマー）であってもよく、例えば、水添されていてもよいポリスチレン系エラストマー性ポリマー（SBS、SIS、SEBS）、ポリオレフィン系エラストマー性ポリマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー性ポリマー、ポリウレタン系エラストマー性ポリマー、ポリエステル系エラストマー性ポリマー、ポリアミド系エラストマー性ポリマー等が挙げられる。

## 【0026】

上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状であってもよい。その分子量は特に限定されず、組成物の使用目的、組成物に要求される架橋密度等の物性に応じて適宜選択することができる。 10

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を加熱（脱架橋）した時の流動性を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは液状であるのが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が1,000～100,000であるのが好ましく、1,000～50,000程度が特に好ましい。一方、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の強度を重視する場合は、上記エラストマー性ポリマーは固体ゴムであるのが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムでは、重量平均分子量が100,000～2,000,000であることが好ましく、500,000～1,500,000が特に好ましい。 20

## 【0027】

本発明においては、上記エラストマー性ポリマーを2種以上混合して用いることができる。この場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

また、本発明で用いるエラストマー性ポリマーのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましく、該ポリマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上のポリマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であるのが好ましい。この範囲であると組成物を調整する時の混練がしやすくなり加工性に優れる。また組成物（組成物中の架橋）を熱解離させた時の取扱い性（以下、単に「取り扱い性」という）にも優れる。

## 【0028】

エラストマー性ポリマーは、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、エチレンープロピレンジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）等のジエン系ゴム；エチレンープロピレンゴム（EPM）、エチレンーブテンゴム（EBM）等のオレフィン系ゴムであるのが特に好ましい。これらのポリマーはガラス転移温度が25℃以下であるため加工性および取り扱い性に優れる。またジエン系ゴムを用いると後述する無水マレイン酸での変性が容易であり、オレフィン系ゴムを用いると組成物が架橋した時の引張強度により優れる。 30

## 【0029】

本発明において、上記スチレンーブタジエンゴム（SBR）の結合スチレン量、水添エラストマー性ポリマー等の水添率等は、特に限定されず、本発明の組成物が用いられる用途、本発明の組成物に要求される物性等に応じて任意の比率に調整できる。 40

熱可塑性エラストマーの主鎖にEPM、EPDM、EBMを用いる場合は、そのエチレン含量は、好ましくは10～80mol%であり、より好ましくは、40～60mol%である。この範囲であれば、組成物としたときの機械的強度、圧縮永久歪に優れる。

## 【0030】

本発明の熱可塑性エラストマーは、エラストマー性ポリマーの側鎖にカルボニル含有基と含窒素複素環とを有する。

カルボニル含有基としては、カルボニル基を含むものであれば特に限定されず、例えば、アミド、エステル、イミド、カルボキシ基、カルボニル基等が挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては特に限定されず、例えば、カルボン酸およびその誘導体等が 50

挙げられる。

カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、該炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族等のいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としては、例えば、カルボン酸無水物、アミノ酸、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）、エステル、アミノ酸、ケトン、アミド類、イミド類、ジカルボン酸およびそのモノエステル等が挙げられる。

#### 【0031】

カルボン酸およびその誘導体等としては、具体的に、例えば、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸等のカルボン酸および置換基含有カルボン酸；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物；マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチル等の脂肪族エステル；フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエート等の芳香族エステル；キノン、アントラキノン、ナフトキノンのケトン；グリシン、チロシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)- $\beta$ -アラニン等のアミノ酸；マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシパレルアミド、N-アセチルエタノールアミン、N, N'-ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸等のアミド類；マレインイミド、スクシンイミド等のイミド類が挙げられる。

これらの中でも、カルボニル基を導入しうる化合物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等の環状酸無水物が好ましく、特に無水マレイン酸が好ましい。

#### 【0032】

熱可塑性エラストマーの側鎖に含有する含窒素複素環は、直接または有機基を介して主鎖に導入される。

該含窒素複素環は、複素環内に窒素原子を含むものであれば複素環内に窒素原子以外のヘテロ原子、例えば、イオウ原子、酸素原子、リン原子等を有するものでも用いることができる。ここで複素環化合物を用いるのは複素環構造を有すると後述する架橋を形成する水素結合が強くなり組成物の引張強度が向上するためである。

また該複素環は置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子からなる基；シアノ基；アミノ基；芳香族炭化水素基；エステル基；エーテル基；アシル基；チオエーテル基等が挙げられ、これらを組合せて用いることもできる。

これらの置換基の置換位置は特に限定されず、また置換基数も限定されない。また、該複素環は、芳香族性を有していても、有していなくてもよいが、芳香族性を有していると架橋時の引張強度がより高まり組成物の強度がより向上するので好ましい。

#### 【0033】

このような含窒素複素環としては、例えば、ピロロリン、ピロリドン、オキシインドール（2-オキシインドール）、インドキシル（3-オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、 $\beta$ -イソインジゴ、モノボルフィリン、ジボルフィリン、トリボルフィリン、アザボルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロボルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、



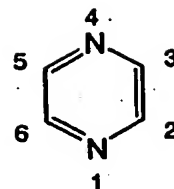
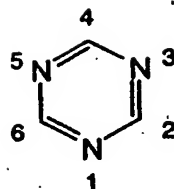
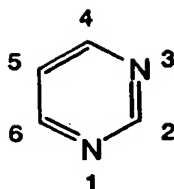
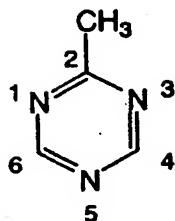
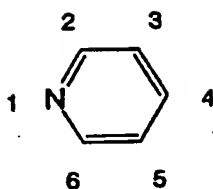
ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、プテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラザン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシン等が挙げられる。このような含窒素複素環のうち、特に含窒素5員環については、下記の化合物が好ましく例示される。これらはいずれも上記した種々の置換基を有していてもよいし、水素付加または脱離されたものであってもよい。

【0034】

【化5】



【化 6】



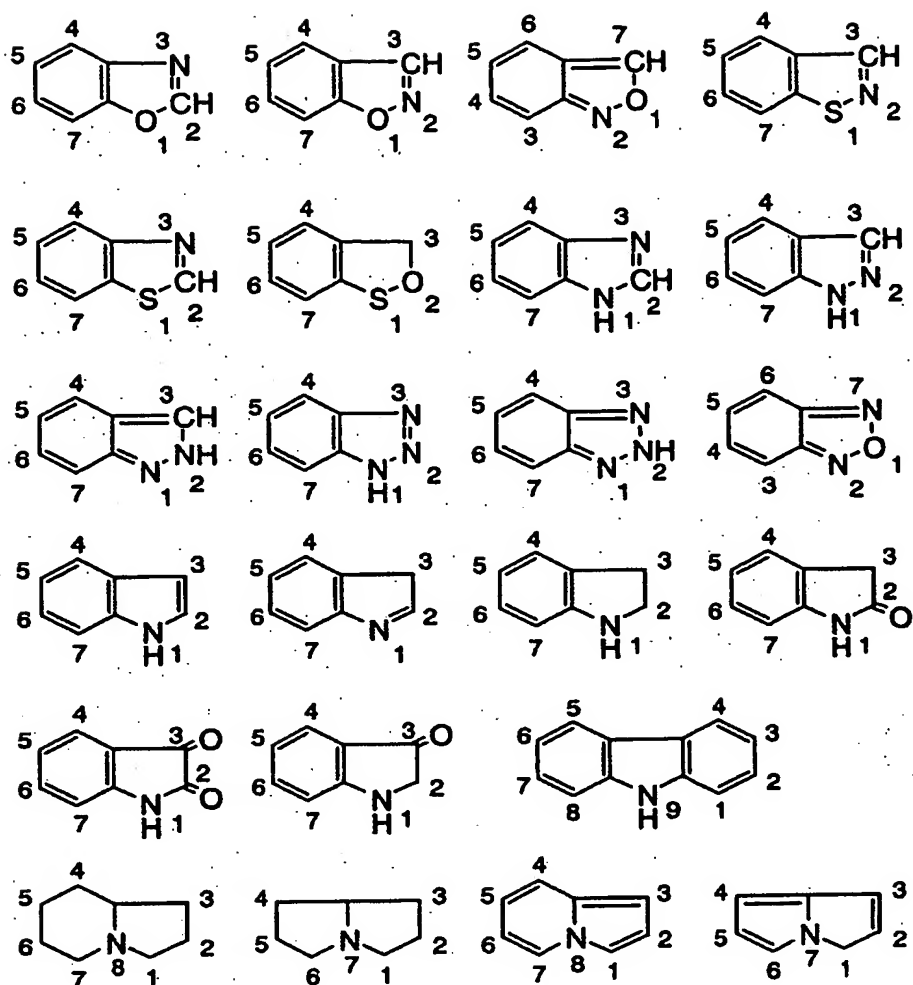
10

【0037】  
また、上記含窒素複素環とベンゼン環または含窒素複素環同士が縮合したものも用いることができ、例えば下記の縮合環が好ましく例示される。

20

【0038】

【化7】



10

20

30

## 【0039】

上記した含窒素複素環の中でも、トリアゾール環、ピリジン環またはチアジアゾール環であるのが、熱可塑性エラストマー組成物としたときの機械的強度、形状保持率、圧縮永久歪、加工性およびリサイクル性に優れるため好ましい。

## 【0040】

本発明の熱可塑性エラストマーは、上記含窒素複素環が直接または有機基を介して主鎖に導入されるが、好ましくは有機基を介して主鎖に導入される。

また、本発明の熱可塑性エラストマーは、カルボニル基および含窒素複素環が、互いに独立の側鎖として主鎖に導入されていてもよく、またカルボニル基と含窒素複素環とが互いに異なる基を介して1つの側鎖に結合し主鎖に導入されていてもよい。

カルボニル基および含窒素複素環が、下記式(1)で表される1つの側鎖として上記ポリマー主鎖に導入されるのが好ましい。

## 【0041】

## 【化8】



(式中、Aは含窒素複素環であり、Bは単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

#### 【0042】

ここで、含窒素複素環Aは、具体的には上記した含窒素複素環である。

置換基Bは、単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基であり、具体的には、例えば、単結合；酸素原子、イオウ原子またはアミノ基NR'（R'は水素原子または炭素数1～10のアルキル基）；これらの原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基またはアラルキレン基；これらの原子を末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基（アルキレンオキシ基、例えば、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基）、アルキレンアミノ基（例えば、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基等）またはアルキレンチオエーテル基（アルキレンチオ基、例えば、 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基）；これらの原子を末端に有する、炭素数1～20のアラルキレンエーテル基（アラルキレンオキシ基）、アラルキレンアミノ基またはアラルキレンチオエーテル基；等が挙げられる。

#### 【0043】

ここで、炭素数1～10のアルキル基としては、異性体を含む、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

上記置換基Bの酸素原子、イオウ原子およびアミノ基、ならびに、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレンエーテルまたはアラルキレンエーテル基等の酸素原子、窒素原子およびイオウ原子は、隣接するカルボニル基と組み合わせられ各々エステル基、アミド基、イミド基、チオエステル基等を形成するのが好ましい。

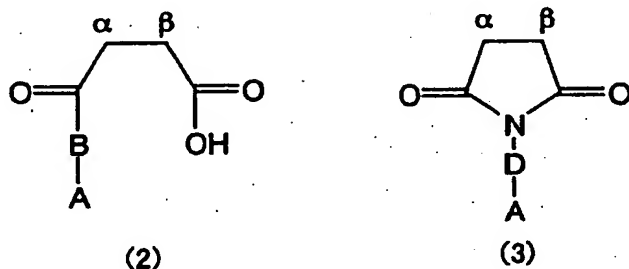
置換基Bは、上記した中でも酸素原子、イオウ原子またはアミノ基；これらを末端に有する、炭素数1～20のアルキレンエーテル基、アルキレンアミノ基またはアルキレンチオエーテル基が好ましく、アミノ基(NH)、アルキレンアミノ基( $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基)、アルキレンエーテル基( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基)が特に好ましい。

#### 【0044】

カルボニル基と含窒素複素環は、下記式(2)または(3)で表される1つの側鎖として、そのα位またはβ位で上記ポリマー主鎖に導入されるのがより好ましい。

#### 【0045】

##### 【化9】



(式中、Aは含窒素複素環であり、BおよびDは単結合；酸素原子、窒素原子もしくはイ

オウ原子；あるいはこれらの原子を含んでもよい有機基である。)

#### 【0046】

ここで、含窒素複素環Aは上記式(1)の含窒素複素環Aと基本的に同様であり、置換基BおよびDは上記式(1)の置換基Bと基本的に同様である。

ただし、式(3)における置換基Dは、上記式(1)の置換基Bで例示した中でも、単結合；酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1~20のアルキレン基またはアラルキレン基であるのが好ましく、単結合が特に好ましい。すなわち、上記式(3)のイミド窒素と共に、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子を含んでもよい炭素数1~20のアルキレンアミノ基またはアラルキレンアミノ基を形成するのが好ましく、上記式(3)のイミド窒素に含窒素複素環が直接結合する(単結合)のが特に好ましい。具体的には、置換基Dは、単結合；上記した酸素原子、イオウ原子またはアミノ基を末端に有する炭素数1~20のアルキレンエーテルまたはアラルキレンエーテル基等；異性体を含む、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、フェニレン基、キシリレン基等が挙げられる。

炭素数1~10のアルキル基は、上記式(1)で例示したものと基本的に同様である。

#### 【0047】

熱可塑性エラストマーに含有される上記カルボニル基含有基と上記含窒素複素環との割合は特に限定されないが、2:1であると相補的な相互作用を形成しやすくなり、また、容易に製造できるため好ましい。

#### 【0048】

カルボニル含有基と含窒素複素環とを有する側鎖は、主鎖部分100mol%に対して、0.1~50mol%の割合(導入率)で導入されていることが好ましく、1~30mol%の割合で導入されていることがより好ましい。

0.1mol%未満では架橋時の強度が十分でない場合があり、50mol%を超えると架橋密度が高くなりゴム弾性が失われる場合がある。すなわち、上記した範囲内であれば、熱可塑性エラストマーの側鎖同士の相互作用が、分子間または分子内で起こり、これらがバランスがよく形成されるため、組成物としたときに、架橋時の引張強度が非常に高く、かつリサイクル性に優れる。

上記導入率は、カルボニル含有基と含窒素複素環が独立に導入されている場合には、上記カルボニル基含有基と上記含窒素複素環との割合に従って、両基を一組として考えればよく、何れかの基が過剰の場合は、多い方の基を基準として考えればよい。

この導入率は、例えば主鎖部分がエチレン-プロピレンゴムである場合には、エチレンおよびプロピレンモノマー単位100ユニット当たり、側鎖部分の導入されたモノマーが、0.1~50ユニット程度である。

#### 【0049】

該熱可塑性エラストマーは、そのガラス転移点が25℃以下であるのが好ましく、該エラストマーが2以上のガラス転移点を有する場合または2種以上のエラストマーを併用する場合はガラス転移点の少なくとも1つは25℃以下であるのが好ましい。ガラス転移点が25℃以下であれば加工性および取扱い性に優れる。

#### 【0050】

熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法を選択することができる。

熱可塑性エラストマーのうちでも、カルボニル基含有基と含窒素複素環とを同一側鎖に有するものは、例えば、エラストマー性ポリマーのカルボニル含有基変性ポリマーを、含窒素複素環を導入しうる化合物と反応させることにより得られる。

具体的には、ブタジエンゴム等のジエン系ゴムと、無水マレイン酸あるいはメルカプト酢酸を含むトルエン溶液とを、あるいは、EPM等のオレフィン系ゴム、例えば、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液とを、室温または加熱下で窒素雰囲気下反応させ、カルボニル含有基で変性されたエラストマーを得、このエラストマーと含窒素複素環を導入しうる化合物とを反応させることにより得られる。

## 【0051】

ここで、含窒素複素環を導入しうる化合物とは、含窒素複素環そのものであってもよく、無水マレイン酸等のカルボニル含有基と反応する置換基（例えば、水酸基、チオール基、アミノ基等）を有する含窒素複素環であってもよい。また、含窒素複素環を導入しうる化合物は、カルボニル含有基変性エラストマーのカルボニル含有基の一部または全量と反応させればよい。一部とは、カルボニル含有基100mol%に対して1mol%以上が好ましく、50mol%以上であるのがより好ましい。この範囲であれば、含窒素複素環を導入した効果が発現し、架橋時の引張強度がより高まる。引張強度、圧縮永久歪、加工性に優れる点で、カルボニル含有基の全量（100mol%）を該化合物と反応させるのが特に好ましい。

10

## 【0052】

上記カルボニル含有基で変性されたエラストマーは、市販品を使用することもでき、例えば、LIR-403（クラレ社製）、LIR-410A（クラレ社試作品）等の無水マレイン酸変性イソプレンゴム、LIR-410（クラレ社製）等の変性イソプレンゴム、クライナック110、221、231（ポリサー社製）等のカルボキシ変性ニトリルゴム、CPIB（日石化学社製）、HRPIB（日石化学ラボ試作品）等のカルボキシ変性ポリブテン、ニユクレル（三井デュボンポリケミカル社製）、ユカロン（三菱化学社製）、タフマーM（MA8510、三井化学社製）等の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム、タフマーM（MH7020、三井化学社製）等の無水マレイン酸変性エチレン-ブテンゴム、アドマー（QB550、三井化学社製）等の無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等を挙げることができる。

20

## 【0053】

また、カルボニル含有基と含窒素複素環とを導入しうる化合物同士を反応させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に導入してもよい。

## 【0054】

カルボニル含有基と含窒素複素環とを、それぞれ独立して側鎖に有する熱可塑性エラストマーを合成する場合には、該エラストマー性ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、カルボニル含有基を含むモノマーとを共重合させて、上記熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、あらかじめ重合等により主鎖（エラストマー性ポリマー）を形成し、次いで、上記カルボニル含有基でグラフト変性してもよい。

30

上記の各製造方法においては、熱可塑性エラストマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、または互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトル等の通常用いられる分析手段により確認することができる。

## 【0055】

熱可塑性エラストマーは、上記の製造方法でも、まずカルボニル含有基を導入したカルボニル含有基変性エラストマー性ポリマーを合成し、次に、含窒素複素環を導入しうる化合物と反応させて含窒素複素環を導入する方法が好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、含窒素複素環を導入しうる化合物とを、含窒素複素環を導入しうる化合物が環状酸無水物基と化学結合（例えば共有結合、イオン結合）しうる温度にて反応させることにより、カルボニル含有基と含窒素複素環とをエラストマー性ポリマーの主鎖に導入（環状酸無水物基は開環する）させるのが好ましい。該エラストマーの製造に関して、具体的な点については、特開2000-169527号公報に記載されている。

40

## 【0056】

本発明の窒素複素環を便宜上「含窒素 $n$ 員環化合物（ $n \geq 3$ ）」とし、含窒素複素環の結合位置について説明する。

以下説明する結合位置（「1～ $n$ 位」）は、IUPAC命名法に基づくものである。例えば、非共有電子対を有する窒素原子を3個有する化合物の場合、IUPAC命名法に基づく順位によって結合位置を決定する。具体的には、上記例示した5員環、6員環および縮合環の含窒素複素環に結合位置を記した。

50

熱可塑性エラストマーでは、直接または有機基を介して主鎖と結合する含窒素  $n$  員環化合物の結合位置は、特に限定されず、いずれの結合位置（1 位～ $n$  位）でもよい。好ましくは、その 1 位または 3 位～ $n$  位である。

含窒素複素環内に含まれる窒素原子が 1 個（例えば、ピリジン環等）の場合は、分子内でキレートが形成されやすく組成物としたときの引張強度等の物性に劣るため、1 位または 2 位は好ましくない。

#### 【0057】

含窒素  $n$  員環化合物がその 1 位または 3 位～ $n$  位で主鎖と結合していると、同一側鎖にカルボニル基と含窒素複素環を有していても、含窒素複素環の窒素原子とカルボニル基との距離が離れているため、分子内でのキレートが形成されにくく、分子間キレートおよびイオン結合の形成による架橋強度（組成物としたときの引張強度）の向上が期待でき、また、架橋密度が向上する。含窒素複素環が 5 員環である場合には、3 または 4 位が好ましく、3 位が特に好ましい。

含窒素複素環の結合位置を選択することにより熱可塑性エラストマーは、該熱可塑性エラストマー同士の分子間で、または金属元素を含む化合物との間で、水素結合、イオン結合、配位結合等による架橋が形成されやすく、リサイクル性に優れ、組成物としたときの圧縮永久歪に優れる。

#### 【0058】

本発明の組成物は、上記熱可塑性エラストマー 1 種以上を含有する。2 種以上含有する場合の混合比は、組成物が用いられる用途、組成物に要求される物性等に応じて、任意の比率とすることができる。

#### 【0059】

本発明の組成物は、補強剤としてカーボンおよび／またはシリカを含有するのが好ましい。

カーボンは、特に限定されず、例えば、カーボンブラックが挙げられ、その含量（カーボン単独で用いる場合）は、熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、1～200 質量部であり、好ましくは 20～100 質量部であり、より好ましくは 30～80 質量部である。カーボンは、カーボンブラックが好ましく、該カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましい。

#### 【0060】

シリカは、特に限定されず、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土が挙げられ、その含量（シリカ単独で用いる場合）は熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、1～200 質量部であり、好ましくは 20～100 質量部であり、より好ましくは 30～80 質量部である。このなかでも、沈降シリカが好ましい。

補強剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤を併用できる。シランカップリング剤としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（Si69）、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド（Si75）、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0061】

カーボンおよびシリカを併用する場合の含量（カーボンおよびシリカの合計量）は、熱可塑性エラストマー 100 質量部に対して、1～200 質量部であり、好ましくは 20～100 質量部であり、より好ましくは 30～80 質量部である。

#### 【0062】

本発明の組成物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で、本発明のエラストマー性ポリマー以外のポリマー、カーボンおよびシリカ以外の補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤



(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラー等の各種添加剤等を含有することができる。

#### 【0063】

上記添加剤等は、一般に用いられるものを使用することができ、以下に具体的に、その一部を例示するが、これら例示したものに限られない。

本発明のエラストマー性ポリマー以外のポリマーとしては、上記した理由と同様にガラス転移温度が25℃以下のポリマーが好ましく、特に本発明の主鎖として用いるもののうちの何れかであるのが好ましい。より好ましくは、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレンジエンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレンゴム(EPM)、エチレン-ブテンゴム(EBM)であり、特にIIR、EPM、EBMの不飽和結合を有さないポリマーまたは不飽和結合の少ないポリマー(例えば、EPDM)を用いるのが好ましい。該他のポリマーは1種または2種以上を含有させてもよい。該ポリマーの含量は、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~100質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましい。

#### 【0064】

カーボンおよびシリカ以外の補強剤としては、例えば、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー等が挙げられ、これらの含量は、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、20~100質量部が好ましく、30~80質量部がより好ましい。

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、その含量は、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、1~5質量部がより好ましい。

#### 【0065】

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられ、その含量は、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、1~5質量部がより好ましい。

顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられ、その含量は、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、1~5質量部がより好ましい。

#### 【0066】

可塑剤としては、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クエン酸等の誘導体をはじめ、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系等が挙げられる。

揺変性付与剤としては、ベントン、無水ケイ酸、ケイ酸誘導体、尿素誘導体等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等が挙げられる。

難燃剤としては、TCP等のリン系、塩素化パラフィン、パークロルペンタシクロデカン等のハロゲン系、酸化アンチモン等のアンチモン系、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

#### 【0067】

溶剤としては、ヘキサン、トルエン等の炭化水素系；テトラクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系；酢酸エチル等のエステル系等が挙げられる。

界面活性剤(レベリング剤)としては、ポリブチルアクリレート、ポリジメチルシロキサン、変性シリコン化合物、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

脱水剤としては、ビニルシラン等が挙げられる。

## 【0068】

防錆剤としては、ジンクホスフェート、タンニン酸誘導体、リン酸エステル、塩基性スルホン酸塩、各種防錆顔料等が挙げられる。

接着付与剤としては、公知のシランカップリング剤、アルコキシシリル基を有するシラン化合物、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等が挙げられる。より具体的には、例えば、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

可塑剤の含量は、上記熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、1～30質量部がより好ましい。その他の添加剤の含量は、0.1～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

## 【0069】

本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋できるものもあるが、本発明の目的を損わない範囲で加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤、加硫遅延剤等を併用することもできる。

加硫剤としては、イオウ系、有機過酸化物系、金属酸化物系、フェノール樹脂、キノンジオキシム等の加硫剤が挙げられる。

イオウ系加硫剤としては、例えば、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

有機過酸化物系の加硫剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ(パーオキシルベンゾエート)等が挙げられる。

その他として、酸化マグネシウム、リサーチ、p-キノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、メチレンジアニリン等が挙げられる。

## 【0070】

加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛等が挙げられる。

加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド（DM）等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

加硫遅延剤としては、例えば、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸等の有機酸；N-ニトロソ-ジフェニルアミン、N-ニトロソ-フェニル-β-ナフチルアミン、N-ニトロソ-トリメチル-ジヒドロキノリンの重合体等のニトロソ化合物；トリクロルメラニン等のハロゲン化物；2-メルカプトベンツイミダゾール；サントガードPVI等が挙げられる。

これら加硫剤等の含量は、熱可塑性エラストマー100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

## 【0071】

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上記熱可塑性エラストマー、金属元素を含む化合物および必要に応じて各種添加剤等を、ロール、ニーダー、押出し機、万能攪拌機等により混合すればよい。

## 【0072】

本発明の組成物を永久架橋させる場合の硬化条件は、配合する各種成分等に応じて適宜選択することができ、特に制限されない。例えば、150～200℃の温度で、5～30分で硬化させる硬化条件が好ましい。

#### 【0073】

本発明の組成物は、約120～180℃に加熱することにより三次元の架橋結合（架橋構造）が解離し、流動性が付与される。分子間または分子内で形成されている側鎖同士の相互作用が弱まるためであると考えられる。

#### 【0074】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、例えばゴム弾性を活用して種々のゴム用途に使用することができる。またホットメルト接着剤として、またはこれに含ませる添加剤として使用すると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができるので好ましい。特に自動車周り等に好適に用いることができる。

#### 【0075】

上記自動車周りとしては、具体的には、例えば、タイヤのトレッド、カーカス；外装のラジエタグリル、サイドモール、ガーニッシュ（ピラー、リア、カウルトップ）、エアロパーツ（エアダム、スポイラー）、ホイールカバー、ウェザーストリップ、カウベルトグリル、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品（オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール（ウインドー、フード、ドアベルト））、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガasket、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルターホース、タイヤフラム類等の燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンデショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品；ウインドシールドシーラー、ビニルプラスチックシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー等のシーラー類；等が挙げられる。

#### 【0076】

またゴムの改質剤として、例えば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。さらに本発明のエラストマー組成物は、カーボンおよび/またはシリカ等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度が向上し、特にタイヤ、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防眩材等の用途に特に好適に用いることができる。

#### 【0077】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、添加する金属元素を含む化合物を周期律表の第1族の金属元素を含む化合物とすることにより、極めて優れたリサイクル性を有し、圧縮永久歪が改善された組成物である。

#### 【0078】

##### 【実施例】

次に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

熱可塑性エラストマーを以下の方法により合成した。

##### <熱可塑性エラストマー1>

無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体（DSM（株）製、試作品、エチレン含有量60mol%、無水マレイン酸変性率0.8mol%、重量平均分子量90,000）100g（無水マレイン酸骨格22.4mmol）に、4H-3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（日本カーバイド（株）製）1.88g（22.4mmol）を加え、ニードにて170℃で30分間減圧下で加熱攪拌した。

反応物はNMR、IRにより、下記構造の熱可塑性エラストマー（式（4））であること  
を確認した。

【0079】

<熱可塑性エラストマー2>

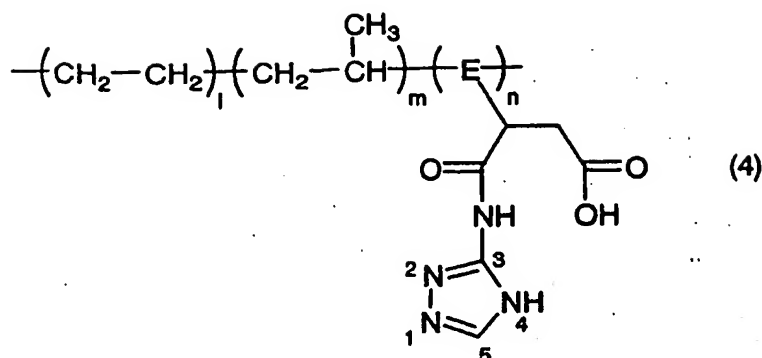
4H-3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールの代わりに、4-アミノピリジンを用いて、  
<熱可塑性エラストマー1>と同様に合成した。得られたエラストマーが下記構造（式  
（5））であることを同様に確認した。

<熱可塑性エラストマー3>

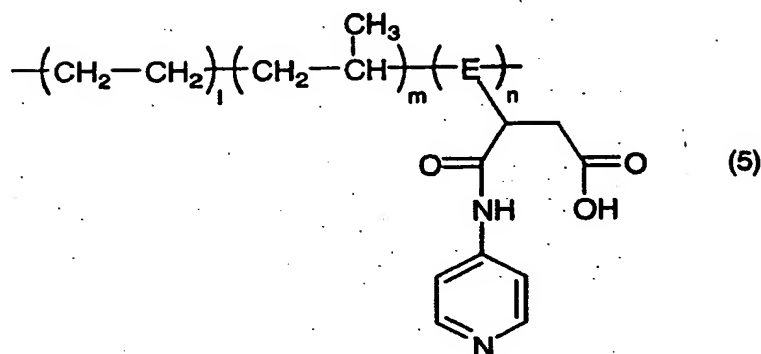
4H-3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールの代わりに、2-アミノピリジンを用いて  
<熱可塑性エラストマー1>と同様に合成した。得られたエラストマーが下記構造（式  
（6））であることを同様に確認した。 10

【0080】

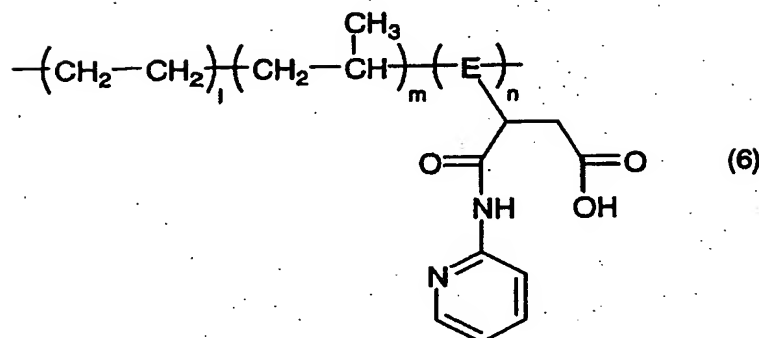
【化10】



10



20



30

(式中、Eはエチレン残基またはプロピレン残基を表す。また、1はエチレン含有量を表し、nは無水マレイン酸変性率を表す。)

【0081】

金属元素を含む化合物は以下のものを用いた。なお、第1表に示す金属元素を含む化合物中の「acac」はアセチルアセトナートを表す。

LiBF<sub>4</sub>、Li(acac)、Co(acac)<sub>2</sub>、Mn(acac)<sub>2</sub>、Ca(acac)<sub>2</sub>、Mn(acac)<sub>3</sub> は東京化成工業(株)製試薬、K(acac)、Na(acac) はアルドリッチ社製試薬、NaOH、Cu(acac)<sub>2</sub>、Ti(O-n-Bu)<sub>4</sub> は関東化学(株)製試薬を用いた。

【0082】

<実施例1～8および比較例1～9>

50

得られた各熱可塑性エラストマー 1～3 および各金属元素を含む化合物（第 1 表において「金属化合物」と表記する。）を第 1 表に示す組み合わせで、熱可塑性エラストマーに含有される含窒素複素環に対して、第 1 表に示す添加量（当量）で金属元素を含む化合物を混合（混練）し、エラストマー組成物とした。

得られた各組成物の架橋密度および圧縮永久歪の測定を行い、リサイクル性の評価を行った。その結果を第 1 表に示す。

【0083】

<架橋密度の測定>

上記で得られた各組成物を、トルエンに膨潤し、下記のプロローリー・レーナー（Flory-Rehner）の式から架橋密度  $\nu$  を求めた。

10

【0084】

【数 1】

$$\nu = \{ \ln(1-v) + v + \chi v^2 \} / 2V(v^{1/3} - v^2/2)$$

ここで、 $v$  は膨潤後のゴムの体積分率、 $V$  は溶媒の分子容 ( $\text{m}^3 / \text{mol}$ )、 $\chi$  は溶媒とゴムとの相互作用パラメータである。

【0085】

20

<圧縮永久歪み (C-Set)>

上記各エラストマー組成物について、170℃にて10分間熱プレスし2mm厚さのシートを作製後、シートを重ね合わせて170℃で20分間熱プレスし、リュブケサンプルを作製した。

このリュブケサンプルを、専用治具で25%圧縮し、70℃で22時間放置した後の圧縮永久歪みを JIS K 6262 に準じて測定した。

【0086】

<リサイクル性（繰り返し成形試験）>

上記各エラストマー組成物について、170℃にて10分間熱プレスし2mm厚さのシートを作製後、サンプルを細かく切断して再度プレス成形し、継ぎ目のない一体化したサンプルが作製できる回数で評価した。

30

10回以上作製できたものを「○」、5回以上10回未満作製できたものを「△」、2回以上5回未満作製できたものを「×」、1回しか作製できなかったものを「××」とした。

【0087】

【表 1】

第 1 表 (その1)

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
熱可塑性 エラストマー 金属化合物 (当量)	1 LiBF <sub>4</sub> 1.0	1 Li(acac) 1.0	1 Li(acac) 0.5	1 K(acac) 1.0	1 Na(acac) 1.0	1 NaOH 1.0	2 Li(acac) 1.0	3 Li(acac) 1.0
架橋密度 (mol/m <sup>3</sup> )	3.29	16.60	7.00	2.43	7.42	1.96	13.60	9.60
圧縮永久歪 (%)	91	81	80	88	86	85	80	80
リサイクル性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0088】  
【表2】

10

20

30

40

第 1 表 (その2)

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
熱可塑性 エラストマー 金属化合物 (当量)	1 - 0	1 Cu(acac) <sub>3</sub> 1.0	1 Co(acac) <sub>3</sub> 1.0	1 Mn(acac) <sub>3</sub> 1.0	1 Ca(acac) <sub>3</sub> 1.0	1 Mn(acac) <sub>3</sub> 1.0	1 Ti(O-n-Bu) <sub>4</sub> 1.0	2 Co(acac) <sub>3</sub> 1.0	3 Co(acac) <sub>3</sub> 1.0
架橋密度 (mol/m <sup>3</sup> )	0.20	11.90	16.50	12.90	12.90	11.80	2.19	12.50	8.50
圧縮永久歪 (%)	98	80	78	79	79	78	80	80	79
リサイクル性	○	×	△	△	△	△	△	△	△

【0089】

【発明の効果】

本発明により、極めて優れたリサイクル性を有し、圧縮永久歪が改善された熱可塑性エラストマー組成物を提供できる。

10

20

30

40



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC041 AC071 AC081 AC091 AC121 AC141 BB051 BB151  
BB181 BB271 BC051 BC021 CK021 CP031 DD056 DE056 DE226 EC076  
EG026 EZ006 FD146 GT00